

PROCESS FOR FABRICATING MICROSTRUCTURE, PROCESS FOR FABRICATING MICROPOROUS STRUCTURE, AND PROCESS FOR MANUFACTURING LIQUID EJECTION HEAD

Publication number: JP2004042650

Publication date: 2004-02-12

Inventor: KUBOTA MASAHICO; SHIBA SHOJI; ISHIKURA HIROE; OKANO AKIHIKO; HIYAMA WATARU; KURIHARA TAKAAKI; TAGAWA YOSHINORI; MASUKAWA TATSUYA

Applicant: CANON KK

Classification:

- international: **B41J2/16; B41J2/16**; (IPC1-7): B41J2/16

- European: B41J2/16B2; B41J2/16M3W; B41J2/16M4; B41J2/16M7S; B41J2/16M8S

Application number: JP20030271624 20030707

Priority number(s): JP20030271624 20030707; JP20020201894 20020710

Also published as:

EP1380423 (A1)
US2004072107 (A1)
KR20040005699 (A)
CN1475352 (A)
TW225448B (B)

more >>

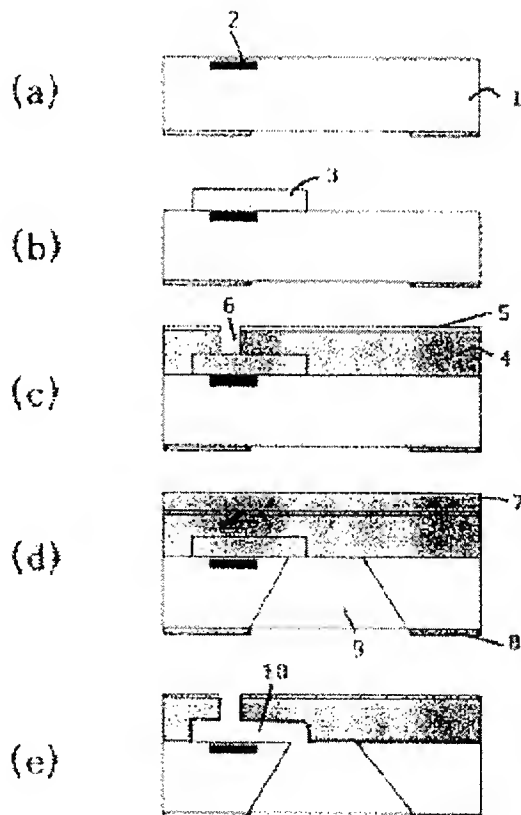
[Report a data error here](#)

Abstract of JP2004042650

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide processes for fabricating a microstructure and a microporous structure useful for manufacturing an inexpensive, precise and highly reliable liquid ejection head, and to provide a process for manufacturing a liquid ejection head using these processes for fabricating a microstructure and a microporous structure.

SOLUTION: A positive photosensitive material principally comprising an ester methacrylate and containing a ternary copolymer having methacrylic acid as a thermal crosslinking factor and a factor for enlarging the sensitivity region for ionizing radiation is employed as a material for forming a microstructure.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

DIALOG(R)File 345: INPADOC/Family & Legal Status

. All rights reserved.

33352633 Family ID: 3352634

<No. of Patents: 7> <No. of Countries: 6>

<No. of Legal Status: 7>

Patent Basic (No,Kind,Date): EP 1380423 A1 20040114

Method for producing fine structured member, method for producing fine hollow structured member and method for producing liquid discharge head (English)

Herstellungsverfahren fur einen Feinstrukturkorper, Herstellungsverfahren fur einen Hohlstrukturkorper und Herstellungsverfahren fur einen Flussigkeitsausstosskopf (German)

Methode de fabrication d'un corps a structure fine, methode de fabrication d'un corps a structure creux et methode de fabrication un tete de decharge de liquide (French)

Patent Assignee: CANON KK (JP)

Author (Inventor): KUBOTA MASAHIKO (JP); TAGAWA YOSHINORI (JP); HIYAMA WATARU (JP); MASUKAWA TATSUYA (JP); SHIBA SHOJI (JP); KURIHARA YOSHIAKI (JP); ISHIKURA HIROE (JP); OKANO AKIHIKO (JP)

Record Type: Legal Status; Abstract; Cited Refs

Patent Family:

Patent No	Kd Date	Applic No	Kd Date	Wk Added
CN 1475352	A 20040218	CN 2003146787	A 20030710	200510
CN 1229228	C 20051130	CN 2003146787	A 20030710	200605
EP 1380423	A1 20040114	EP 200315757	A 20030710	200402 (B)
JP 2004042650	A 20040212	JP 2003271624	A 20030707	200410
KR 2004005699	A 20040116	KR 200346777	A 20030710	200646
TW 225448	B 20041221	TW 2003118893	A 20030710	200523
US 20040072107	A1 20040415	US 2003615289	A 20030709	200417

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 2002201894	A	20020710
JP 2003271624	A	20030707

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-42650

(P2004-42650A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl.⁷
B 4 1 J 2/16F I
B 4 1 J 3/04 1 O 3 Hテーマコード (参考)
2 C O 5 7

審査請求 未請求 請求項の数 50 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2003-271624 (P2003-271624)
 (22) 出願日 平成15年7月7日 (2003.7.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-201894 (P2002-201894)
 (32) 優先日 平成14年7月10日 (2002.7.10)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100123788
 弁理士 宮崎 昭夫
 (74) 代理人 100088328
 弁理士 金田 暢之
 (74) 代理人 100106297
 弁理士 伊藤 克博
 (74) 代理人 100106138
 弁理士 石橋 政幸
 (72) 発明者 久保田 雅彦
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

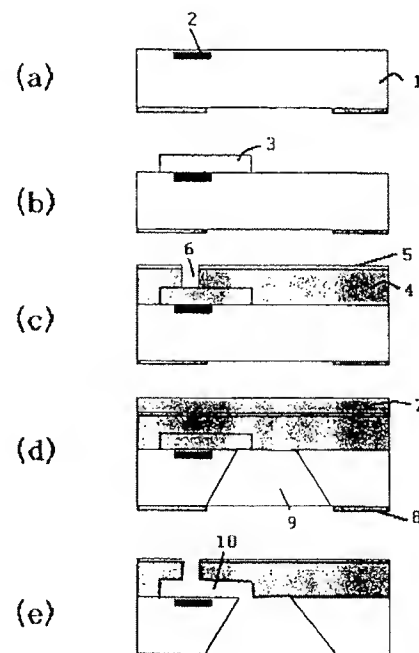
(54) 【発明の名称】 微細構造体の製造方法、微細な空洞構造体の製造方法、液体吐出ヘッドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安価、精密であり、また信頼性も高い液体吐出ヘッドを製造するために有用な微細構造体及び微細な空洞構造体の製造方法を提供し、更に、これらの微細構造体の製造方法及び微細な空洞構造体の製造方法を用いた液体吐出ヘッドの製造方法を提供することにある。

【解決手段】 メタクリル酸エステルを主成分とし、更に熱架橋因子としてのメタクリル酸と、電離放射線に対する感度領域を広げる因子とを有する8元素共重合体を含むポジ型感光性材料を微細構造体形成用の材料として用いる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に微細構造体を製造する方法であって、
基板上に、ポジ型感光性材料の層を設ける工程と、
該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と、

該架橋化されたポジ型感光性材料層を分解し得る波長域の電離放射線を、該架橋化された
ポジ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、

該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の照射領域を現像により基板上から除去
し、該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域からなる部分を、所望
のパターンを有する微細構造体として該基板上に形成する工程と、

を有し、

前記ポジ型感光性材料が、メタクリル酸エステルを主成分とし、更に熱架橋因子としての
メタクリル酸と、前記電離放射線に対する感度領域を広げる因子とを有する 3 元系共重合
体を含むことを特徴とする微細構造体の製造方法。

【請求項 2】

前記加熱処理による架橋化が、脱水縮合反応による請求項 1 に記載の微細構造体の製造
方法。

【請求項 3】

前記感度領域を広げる因子が、無水メタクリル酸である請求項 1 に記載の微細構造体の
製造方法。

【請求項 4】

前記 3 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ～ 30 重量％の割合で含
み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤とした 100 ～ 120℃の温度での環化重合
タイプのラジカル重合により調製されたものである請求項 3 に記載の微細構造体の製造方
法。

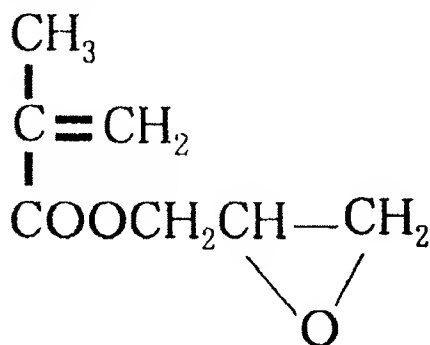
【請求項 5】

前記 3 元系共重合体の重量平均分子量が、5000 ～ 50000 の範囲にある請求項 3
に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 6】

前記感度領域を広げる因子が、下記式：

【化 1】



で表されるメタクリル酸グリシジルである請求項 1 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 7】

前記 3 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ～ 30 重量％の割合で含
み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60 ～ 80℃の温度でのラジカル重
合により調製されたものである請求項 6 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 8】

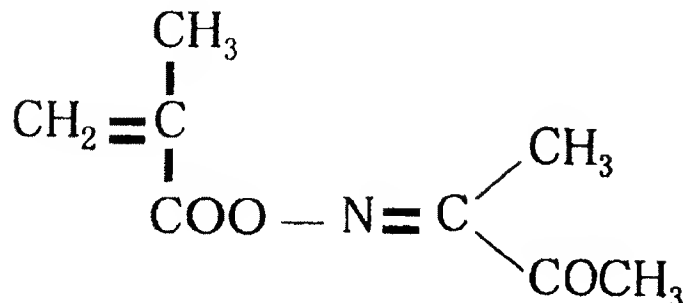
前記 3 元系共重合体の重量平均分子量が、5000 ～ 50000 の範囲にある請求項 6

に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 9】

前記感度領域を広げる因子が、下記式：

【化 2】



10

で表される 3-オキシイミノ-2-ブタノンメタクリル酸メチルである請求項 1 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 10】

前記 3 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2～30 重量％の割合で含み、アソ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60～80℃の温度でのラジカル重

20

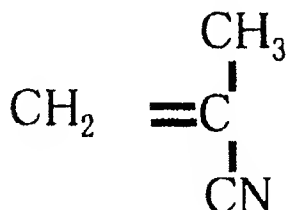
【請求項 11】

前記 3 元系共重合体の重量平均分子量が、5000～50000 の範囲にある請求項 9 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 12】

前記感度領域を広げる因子が、下記式：

【化 3】



30

で表されるメタクリロニトリルである請求項 1 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 13】

前記 3 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2～30 重量％の割合で含み、アソ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60～80℃の温度でのラジカル重

40

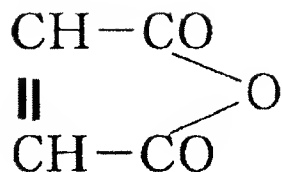
【請求項 14】

前記 3 元系共重合体の重量平均分子量が、5000～50000 の範囲にある請求項 12 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 15】

前記感度領域を広げる因子が、下記式：

【化 4】



で表される無水マレイン酸である請求項 1 に記載の微細構造体の製造方法。

10

【請求項 16】

前記 3 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ～ 30 重量 % の割合で含み、アソ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60 ～ 80℃ の温度でのラジカル重合により調製されたものである請求項 15 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 17】

前記 3 元系共重合体の重量平均分子量が、5000 ～ 50000 の範囲にある請求項 15 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 18】

基板上に微細構造体を製造する方法であって、

基板上に、ポジ型感光性材料の層を設ける工程と、

20

該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と、

該架橋化されたポジ型感光性材料層を分解し得る波長域の電離放射線を、該架橋化されたポジ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、

該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の照射領域を現像により基板上から除去し、該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域からなる部分を、所望のパターンを有する微細構造体として該基板上に形成する工程と、

を有し、

前記ポジ型感光性材料が、少なくともカルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂を含有することを特徴とする微細構造体の製造方法。

30

【請求項 19】

前記光崩壊型の樹脂が、カルボン酸の無水物構造を介して分子間架橋したアクリル樹脂であることを特徴とする請求項 18 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 20】

前記光崩壊型の樹脂が、側鎖に不飽和結合を有するアクリル樹脂であることを特徴とする請求項 19 に記載の微細構造体の製造方法。

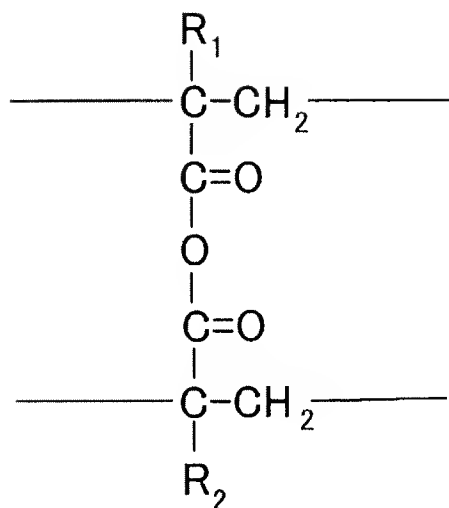
【請求項 21】

前記光崩壊型の樹脂が、下記一般式 1 および一般式 2 で示される構造単位を有することを特徴とする請求項 19 に記載の微細構造体の製造方法。

一般式 1

40

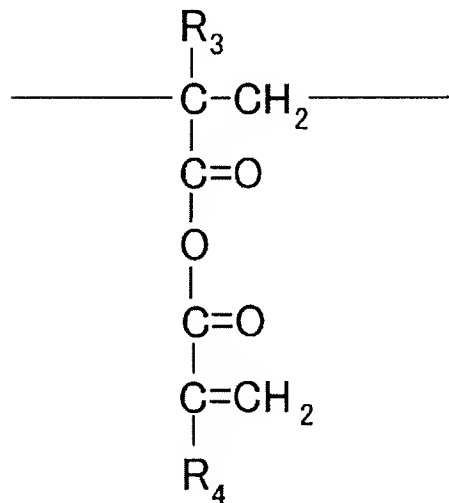
【化 5】



10

一般式 2

【化 6】



20

30

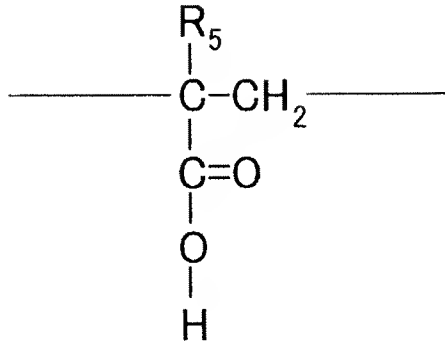
(一般式 1 および一般式 2 中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。)

【請求項 2 2】

前記光崩壊型の樹脂が、下記一般式 3 で示される構造単位を有することを特徴とする請求項 2 1 に記載の微細構造体の製造方法。

一般式 3

【化 7】



10

(一般式 3 中、 R_5 は、水素原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示す。)

【請求項 23】

基板上に微細な空洞構造を製造する方法であって、
 基板上に、ポジ型感光性材料の層を設ける工程と、
 該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と

、
 該架橋化されたポジ型感光性材料層を分解し得る第 1 の波長域の電離放射線を、該架橋化
 されたポジ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、

該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の照射領域を現像により基板上から除去
 し、該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域からなる型パターンを
 形成する工程と、

第 2 の波長域で感光するネガ型の感光性材料からなる被覆樹脂層を、前記基板上の型パタ
 ーンの少なくとも一部を覆う位置に形成する工程と、

該被覆樹脂層に前記第 2 の波長域の電離放射線を照射して、該被覆樹脂層を硬化させる工
 程と、

硬化した該被覆樹脂層に覆われた型パターンを、基板上から溶解除去して該型パターンに
 対応した空洞構造を得る工程と

30

を有し、

前記ポジ型感光性材料が、メタクリル酸エステルを主成分とし、更に熱架橋因子としての
 メタクリル酸と、前記電離放射線に対する感度領域を広げる因子とを有する 3 元素系共重
 合体を含み、

前記第 1 の波長域と前記第 2 の波長域が重なり合わないことを特徴とする微細な空洞構造
 体の製造方法。

【請求項 24】

前記加熱処理による架橋化が、脱水縮合反応による請求項 23 に記載の微細な空洞構造
 体の製造方法。

【請求項 25】

前記感度領域を広げる因子が、無水メタクリル酸である請求項 23 に記載の微細な空洞
 構造体の製造方法。

40

【請求項 26】

前記 3 元素系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ～ 30 重量％の割合で含
 み、アソ化合物または過酸化物を重合開始剤とした 100 ～ 120℃ の温度での環化重合
 タイプのラジカル重合により調製されたものである請求項 25 に記載の微細な空洞構造体
 の製造方法。

【請求項 27】

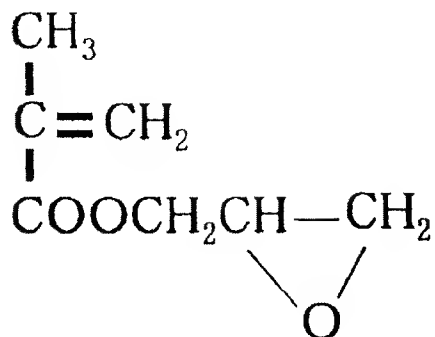
前記 3 元素系共重合体の重量平均分子量が、5000 ～ 50000 の範囲にある請求項 2
 5 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

50

【請求項 28】

前記感度領域を広げる因子が、下記式：

【化 8】



10

で表されるメタクリル酸グリシジルである請求項 23 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項 29】

前記 3 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ～ 30 重量％の割合で含み、アソ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60 ～ 80℃の温度でのラジカル重合により調製されたものである請求項 28 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

20

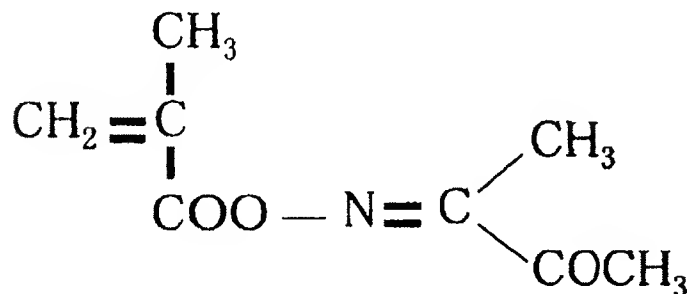
【請求項 30】

前記 3 元系共重合体の重量平均分子量が、5000 ～ 50000 の範囲にある請求項 28 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項 31】

前記感度領域を広げる因子が、下記式：

【化 9】



30

で表される 3-オキシイミノ-2-ブタノンメタクリル酸メチルである請求項 23 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項 32】

前記 3 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ～ 30 重量％の割合で含み、アソ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60 ～ 80℃の温度でのラジカル重合により調製されたものである請求項 31 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

40

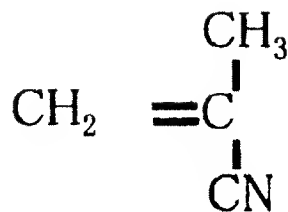
【請求項 33】

前記 3 元系共重合体の重量平均分子量が、5000 ～ 50000 の範囲にある請求項 31 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項 34】

前記感度領域を広げる因子が、下記式：

【化 1 0】



で表されるメタクリロニトリルである請求項 23 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。 10

【請求項 35】

前記 3 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ～ 30 重量％の割合で含み、アソ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60 ～ 80℃の温度でのラジカル重合により調製されたものである請求項 34 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項 36】

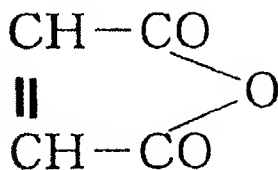
前記 3 元系共重合体の重量平均分子量が、5000 ～ 50000 の範囲にある請求項 34 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項 37】

前記感度領域を広げる因子が、下記式：

【化 1 1】

20



で表される無水マレイン酸である請求項 23 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項 38】

30

前記 3 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ～ 30 重量％の割合で含み、アソ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60 ～ 80℃の温度でのラジカル重合により調製されたものである請求項 37 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項 39】

前記 3 元系共重合体の重量平均分子量が、5000 ～ 50000 の範囲にある請求項 37 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項 40】

基板上に微細な空洞構造を製造する方法であって、

基板上に、ポジ型感光性材料の層を設ける工程と、

該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と 40

、
該架橋化されたポジ型感光性材料層を分解し得る第 1 の波長域の電離放射線を、該架橋化されたポジ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、

該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の照射領域を現像により基板上から除去し、該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域からなる型パターンを形成する工程と、

第 2 の波長域で感光するネガ型の感光性材料からなる被覆樹脂層を、前記基板上の型パターンの少なくとも一部を覆う位置に形成する工程と、

該被覆樹脂層に前記第 2 の波長域の電離放射線を照射して、該被覆樹脂層を硬化させる工程と、

50

硬化した該被覆樹脂層に覆われた型パターンを、基板上から溶解除去して該型パターンに対応した空洞構造を得る工程と

を有し、

前記ポジ型感光性材料が、少なくともカルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂を含有し、

前記第 1 の波長域と前記第 2 の波長域が重なり合わないことを特徴とする微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項 4 1】

前記光崩壊型の樹脂が、カルボン酸の無水物構造を介して分子間架橋したアクリル樹脂であることを特徴とする請求項 4 0 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

10

【請求項 4 2】

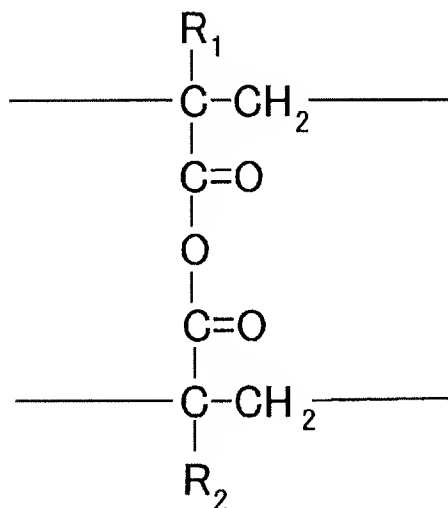
前記光崩壊型の樹脂が、側鎖に不飽和結合を有するアクリル樹脂であることを特徴とする請求項 4 1 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項 4 3】

前記光崩壊型の樹脂が、下記一般式 1 および一般式 2 で示される構造単位を有することを特徴とする請求項 4 1 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

一般式 1

【化 1 2】

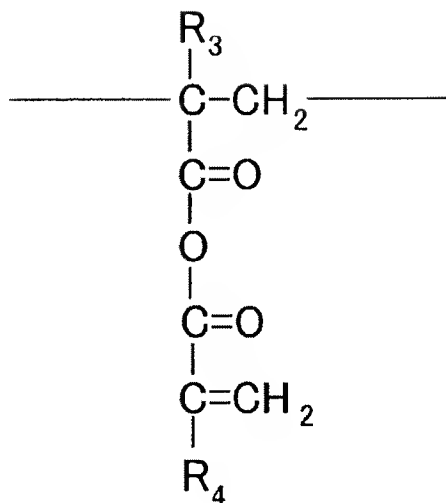


20

30

一般式 2

【化 1 3】



10

(一般式 1 および一般式 2 中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。)

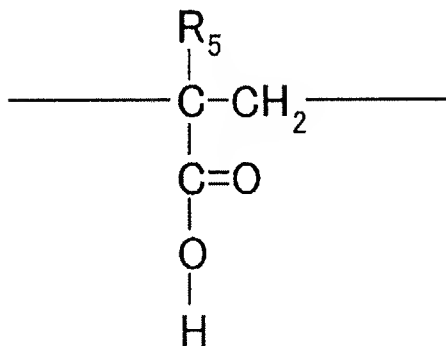
【請求項 4 4】

20

前記光崩壊型の樹脂が、下記一般式 3 で示される構造単位を有することを特徴とする請求項 4 3 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

一般式 3

【化 1 4】



30

(一般式 3 中、 R_5 は、水素原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を示す。)

【請求項 4 5】

前記第 1 の波長域が、前記第 2 の波長域よりも短波長域であることを特徴とする請求項 2 3 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

40

【請求項 4 6】

前記ネガ型の感光性材料が、エポキシ樹脂を主たる構成材料とする感光性材料である請求項 2 3 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項 4 7】

液体吐出エネルギー発生素子を形成した基板上の液流路形成部分に、溶解除去可能な樹脂にて型パターンを形成し、該型パターンを被覆するように前記基板上に被覆樹脂層を塗布し硬化させた後、前記型パターンを溶解除去して空洞構造を有する液流路を形成する液体吐出ヘッドの製造方法において、

該液流路が請求項 2 3 ～ 4 6 のいずれかに記載の微細な空洞構造体の製造方法により形成されることを特徴とする液体吐出ヘッドの製造方法。

50

【請求項４８】

前記溶解除去するための現像液として、少なくとも

- １）水と任意の割合で混合可能な炭素数６以上のグリコールエーテル
- ２）含窒素塩基性有機溶剤
- ３）水

を含有する現像液を用いることを特徴とする請求項４７に記載の液体吐出ヘッドの製造方法。

【請求項４９】

前記グリコールエーテルが、エチレングリコールモノブチルエーテルおよび／またはジエチレングリコールモノブチルエーテルであることを特徴とする請求項４８に記載の液体吐出ヘッドの製造方法。

10

【請求項５０】

前記含窒素塩基性有機溶剤が、エタノールアミンおよび／またはモルフォリンであることを特徴とする請求項４８に記載の液体吐出ヘッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、インクジェット記録方式に用いる記録液小滴を発生するための液体噴射記録ヘッド（液体吐出ヘッドともいう）の製造に好適な微細構造体及び微細な空洞構造の製造方法、該方法による液体噴射記録ヘッドの製造方法及びそれにより得られた液体噴射記録ヘッドに関する。特に本発明は、高画質を可能とする微小な液滴を安定して吐出し、更に高速記録を実現できる液流路形状と該ヘッドを生産する製造方法に有用な技術に関する。

20

【背景技術】

【０００２】

インク等の記録液を吐出して記録を行なうインクジェット記録方式（液体吐出記録方式）に適用される液体吐出ヘッドは、一般に液流路、該液流路の一部に設けられる液体吐出エネルギー発生部、及び前記液流路の液体を液体吐出エネルギー発生部の熱エネルギーによって吐出するための微細な記録液吐出口「オリフィス」と呼ばれる場合もある）とを備えている。従来、このような液体吐出記録ヘッドを作製する方法としては、例えば、

30

（１）液体吐出用の熱エネルギーを発生するヒーター及びこれらヒーターを駆動するドライバ回路等を形成した素子基板にインク供給の為に貫通孔を形成した後、感光性ネガ型レジストにて液流路の壁となるパターン形成を行い、これに、電鍍法やエキシマレーザ加工によりインク吐出口を形成したフレートを接着して製造する方法、

30

（２）上記製法と同様に形成した素子基板を用意し、接着層を塗布した樹脂フィルム（通常はポリイミドが好適に使用される）にエキシマレーザにて液流路及びインク吐出口を加工し、次いで、この加工した液流路構造体フレートと前記素子基板とを熱圧を付与して貼り合わせる方法、

等を挙げることができる。

【０００３】

上記の製法によるインクジェットヘッドでは、高画質記録のために微小液滴の吐出を可能にするため、吐出量に影響を及ぼすヒーターと吐出口間の距離を出来るだけ短くしなければならない。そのために、液流路高さを低くしたり、液流路の一部であって液体吐出エネルギー発生部と接する気泡発生室としての吐出チャンバーや、吐出口のサイズを小さくしたりする必要もある。すなわち、上記製法のヘッドで微小液滴を吐出可能にするには、基板上に積層する液流路構造体の薄膜化が必要とされる。しかし、薄膜の液流路構造体フレートを高精度で加工して基板に貼り合わせることは極めて困難である。

40

【０００４】

これら製法の問題を解決する為、特公平６－４５２４２号公報（特許文献１）では、液体吐出エネルギー発生素子を形成した基板上に感光性材料にて液流路の型をパターンニングし、次いで型パターンを被覆するように前記基板上に被覆樹脂層を塗布形成し、該被覆

50

50

樹脂層に前記液流路の型に連通するインク吐出口を形成した後、型に使用した感光性材料を除去してなるインクジェットヘッドの製法（以下、「注型法」とも略して記する。）を開示している。該ヘッドの製造方法では感光性材料としては、除去の容易性の観点からポジ型レジストが用いられている。また、この製法によると、半導体のフォトリソグラフィの手法を適用しているので、液流路、吐出口等の形成に関して極めて高精度で微細な加工が可能である。しかし、ポジ型レジストで流路形成した後、ネガ型被膜樹脂で、該ポジ型レジストを被覆してから、吐出口を形成するために、ネガ型被膜樹脂の吸収波長領域に対応する光を照射する場合、ポジ型レジストで形成したパターン上にも、該波長領域の光が照射されてしまう。このために、前記ポジ型レジスト材料で形成パターン内で、材料の分解反応などが促進されて、不具合を生じる可能性も起こりうる。

10

【0005】

【特許文献1】特公平6-45242号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明者らは、ノズル構成部材であり、オリフィスプレート部材を形成するネガ型被膜樹脂の吸収波長領域、及び、該樹脂を塗布・硬化後に、吐出口などを形成するために、照射する光の波長領域を詳細に把握し、前記波長領域とは重なり合わない領域の波長のみの電離放射線に感応するポジ型レジストを、流路形成部材として、使用し、かつこのポジ型レジストに感度領域を広げる因子を導入することで、より微細な流路の形成が可能となることで、生産安定性が高く、精度が更に向上した液体吐出ヘッドを提供出来ることを見出した。

20

【0007】

本発明は上記の諸点に鑑み成されたものであって、安価、精密であり、また信頼性も高い液体吐出ヘッドを製造するために有用な微細構造体及び微細空洞構造の製造方法を提供することを目的とする。本発明の他の目的は、これらの微細構造体の製造方法及び微細空洞構造体の製造方法を用いた液体吐出ヘッドの製造方法を提供することにある。

【0008】

また、液流路が精度良く正確に、且つ歩留り良く微細加工された構成を有する液体吐出ヘッドを製造することが可能な新規な液体吐出ヘッドの製造方法を提供することも目的とする。

30

【0009】

また、記録液との相互影響が少なく、機械的強度や耐薬品性に優れた液体吐出ヘッドを製造し得る新規な液体吐出ヘッドの製造方法を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成する本発明は、先ず、高精度にて液流路（インクを用いる場合はインク流路ともいう）を形成する製造を実現し、次いで該製法により実現できる良好な液流路形状を見出したことを特徴としている。

【0011】

40

すなわち、高精度の液流路の形成に有用である本発明にかかる微細構造体の製造方法は、
基板上に微細構造体を製造する方法であって、
基板上に、ポジ型感光性材料の層を設ける工程と、
該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と、
該架橋化されたポジ型感光性材料層を分解し得る波長域の電離放射線を、該架橋化されたポジ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、
該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の照射領域を現像により基板上から除去し、該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域からなる部分を、所望

50

のパターンを有する微細構造体として該基板上に形成する工程と、

を有し、

前記ポジ型感光性材料が、メタクリル酸エステルを主成分とし、更に熱架橋因子としてのメタクリル酸と、前記電離放射線に対する感度領域を広げる因子とを有する8元素系共重合体を含むことを特徴とする微細構造体の製造方法である。

【0012】

あるいは、

基板上に、ポジ型感光性材料の層を設ける工程と、

該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と

10

、
該架橋化されたポジ型感光性材料層を分解し得る波長域の電離放射線を、該架橋化されたポジ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、

該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の照射領域を現像により基板上から除去し、該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域からなる部分を、所望のパターンを有する微細構造体として該基板上に形成する工程と、

を有し、

前記ポジ型感光性材料が、少なくともカルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂を含有することを特徴とする微細構造体の製造方法である。

【0013】

高精度の液流路の形成に有用である本発明にかかる微細な空洞構造体の製造方法は、

20

基板上に微細な空洞構造を製造する方法であって、

基板上に、ポジ型感光性材料の層を設ける工程と、

該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と

、

該架橋化されたポジ型感光性材料層を分解し得る第1の波長域の電離放射線を、該架橋化されたポジ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、

該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の照射領域を現像により基板上から除去し、該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域からなる型パターンを形成する工程と、

第2の波長域で感光するネガ型の感光性材料からなる被覆樹脂層を、前記基板上的の型パターンの少なくとも一部を覆う位置に形成する工程と、

30

該被覆樹脂層に前記第2の波長域の電離放射線を照射して、該被覆樹脂層を硬化させる工程と、

硬化した該被覆樹脂層に覆われた型パターンを、基板上から溶解除去して該型パターンに対応した空洞構造を得る工程と

を有し、

前記ポジ型感光性材料が、メタクリル酸エステルを主成分とし、更に熱架橋因子としてのメタクリル酸と、前記電離放射線に対する感度領域を広げる因子とを有する8元素系共重合体を含み、

前記第1の波長域と前記第2の波長域が重なり合わないことを特徴とする微細な空洞構造体の製造方法である。

40

【0014】

あるいは、

基板上に微細な空洞構造を製造する方法であって、

基板上に、ポジ型感光性材料の層を設ける工程と、

該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と

、

該架橋化されたポジ型感光性材料層を分解し得る第1の波長域の電離放射線を、該架橋化されたポジ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、

該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の照射領域を現像により基板上から除去

50

し、該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域からなる型パターンを形成する工程と、

第2の波長域で感光するネガ型の感光性材料からなる被覆樹脂層を、前記基板上の型パターンの少なくとも一部を覆う位置に形成する工程と、

該被覆樹脂層に前記第2の波長域の電離放射線を照射して、該被覆樹脂層を硬化させる工程と、

硬化した該被覆樹脂層に覆われた型パターンを、基板上から溶解除去して該型パターンに対応した空洞構造を得る工程と

を有し、

前記ポジ型感光性材料が、少なくともカルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂を含有し、

前記第1の波長域と前記第2の波長域が重なり合わないことを特徴とする微細な空洞構造体の製造方法である。

【0015】

本発明にかかる液体吐出ヘッドの製造方法は、

液体吐出エネルギー発生素子を形成した基板上の液流路形成部分に、溶解除去可能な樹脂にて型パターンを形成し、該型パターンを被覆するように前記基板上に被覆樹脂層を塗布し硬化させた後、前記型パターンを溶解除去して空洞構造を有する液流路を形成する液体吐出ヘッドの製造方法において、

該液流路が上記の微細な空洞構造の製造方法により形成されることを特徴とする液体吐出ヘッドの製造方法である。

【0016】

本発明の微細構造体の製造方法及び微細な空洞構造の製造方法によれば、微細構造体あるいは空洞の型となる微細パターンを構成する3元素共重合体が架橋化に必要な因子（モノマー単位）と感度を広げる因子（モノマー単位）とが配合されていることで、これら所定の形状を効果的に確保しつつ、精度よく安定してこれらの構造を形成することが可能となる。特に、空洞構造体を形成する際のネガ型感光性材料からなる層の加工処理においても、型パターンを安定して保持することが可能となる。更に、これらの製造方法を利用して液体吐出ヘッドの空洞構造体としての液流路を形成することで、精度よい液流路を安定して形成することが可能となる。

【0017】

なお、本発明にかかる微細構造体の製造方法及び空洞構造の製造方法は液体吐出ヘッドの製造のみならず、各種の微細構造体や微細空洞体の製造に好適に利用可能である。

【0018】

更に、本発明にかかる熱架橋性ポジ型感光性材料を用いて型パターンを形成することで、現像時の現像液に対するパターン膜厚の膜減りを低減または解消でき、ネガ型感光性材料からなる被覆層を塗布した時の溶剤による界面に起きる相溶層の形成を防止するという効果を得ることもできる。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、下記に列挙する項目の効果を奏する。

1) 液体吐出ヘッド製作の為に主要工程が、フォトリソグラフィ技術による為、液体吐出ヘッドの液流路構造体の細密部を、所望のパターンで、しかも極めて容易に形成することができはかりが、同構成の多数の液体吐出ヘッドを同時に加工することも容易にできる。

2) 液流路構造体材料層の厚さを部分的に変えることが可能であり、機械的強度の高い液体吐出ヘッドを提供できる。

3) 吐出速度が速く、極めて着弾精度の高い液体吐出ヘッドが製造できる為、高画質の記録を行うことができる。

4) 高密度マルチアレイノズルの液体吐出ヘッドが簡単な手段で得られる。

5) 熱架橋性ポジ型レジスト材料を適用することにより、極めてプロセスマージンの高い工程条件を設定でき、歩留まり良く液体吐出ヘッドを製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

次に、本発明について液体吐出ヘッドの製造を一例として詳しく説明する。

【0021】

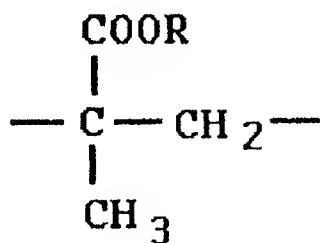
本発明による液体吐出ヘッドの製造においては、液体吐出ヘッドの特性に影響を及ぼす最も重要な因子の一つである、吐出エネルギー発生素子（例えばヒーター）とオリフィス（吐出口）間の距離および該素子とオリフィス中心との位置精度の設定が極めて容易に実現できる等の利点を有する。即ち、本発明によれば2回にわたる感光性材料の塗布膜厚を制御することにより吐出エネルギー発生素子とオリフィス間に距離を設定することが可能であり、該感光性材料の塗布膜厚は従来使用される薄膜コーティング技術により再現性良く厳密に制御できる。また、吐出エネルギー発生素子とオリフィスの位置合せはフォトリソグラフィ技術による光学的な位置合せが可能であり、従来液体吐出ヘッドの製造に使用されていた液流路構造体フレートを基板に接着する方法に比べて飛躍的に高い精度の位置合せができる。

【0022】

本発明に好適な熱架橋化可能であるポジ型感光性材料（レジスト）は、熱架橋因子としてのメタクリル酸と、感度領域を広げる因子とを含む、3元系で共重合したメタクリル酸エステル単位を主体とする共重合体を含むものを挙げることができる。メタクリル酸エステルからなる単位としては、以下の式（1）：

【0023】

【化1】



(1)

【0024】

（上記式中、Rは炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を表す。）
で表されるモノマー単位を用いることができる。このモノマー単位導入用のモノマーとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸フェニル等を挙げることができる。

【0025】

架橋成分の共重合比は、ポジ型レジストの膜厚により最適化することが好ましいが、熱架橋因子であるメタクリル酸の共重合量としては、共重合体全体に対して2～30重量%が望ましい。更に、好ましくは、2～15重量%が望ましい。加熱処理による架橋化は脱水縮合反応によって行われる。

【0026】

また、本発明者等は、鋭意検討の結果、ポジ型レジストとして、特にカルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂を含有するものが好適に用いられることを見いだした。本発明に用いられるカルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂としては、例えば、無水メタクリル酸をラジカル重合することにより、また無水メタクリル酸とメタクリル酸メチル等の他のモノマーを共重合することによって得ることができる。特に、無水メタクリル酸をモノマー成分として用いた、カルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂は、加熱処

理を行うことによって、光崩壊を生じるための感度を損なうことなく、優れた耐溶剤性を付与することができる。このため、後述する流路形成材料の塗布時に、溶解、変形等の障害を生じることがなく、本発明において特に好適に用いられる。特に、光崩壊型の樹脂として、カルボン酸の無水物構造を介して分子間架橋したアクリル樹脂が好ましく、さらに側鎖に不飽和結合を有するアクリル樹脂であることが好ましい。

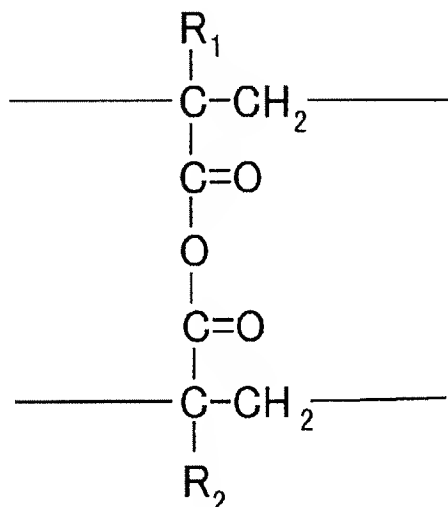
【0027】

具体的には、光崩壊型の樹脂が、下記一般式1および一般式2で示される構造単位を有するものを挙げることができる。

一般式1

【0028】

【化2】

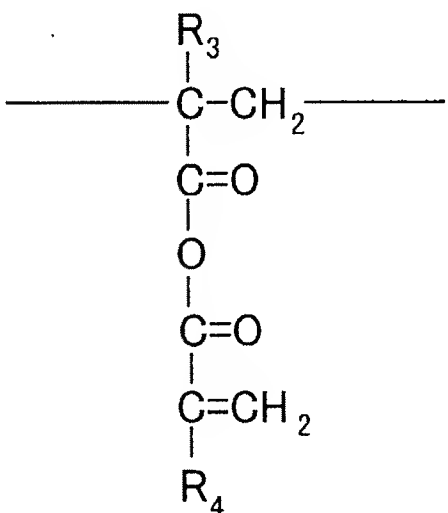


【0029】

一般式2

【0030】

【化3】



【0031】

(一般式1および一般式2中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。)

さらに光崩壊型の樹脂が、下記一般式3で示される構造単位を有していても良い。

一般式3

10

20

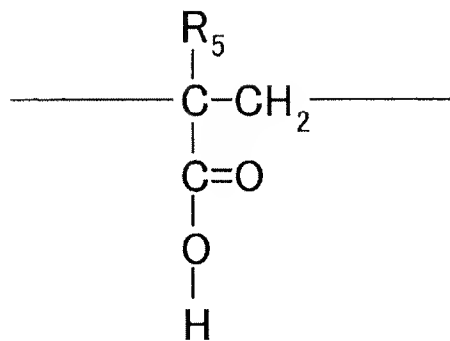
30

40

50

【 0 0 8 2 】

【 化 4 】



10

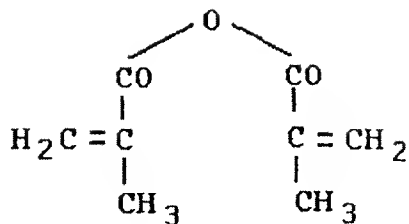
【 0 0 8 3 】

（一般式 3 中、R₅は、水素原子、炭素数 1～3 のアルキル基を示す。）

感度領域を広げる因子としては、感光性を示す波長域を広げる機能を有するものを選択して用いることができ、以下の式（2）～（6）で表される長波長側へ感度領域を広げることができるモノマーを、共重合させて得られるモノマー単位が好適に利用できる。

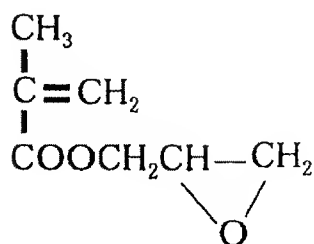
【 0 0 8 4 】

【化 5】



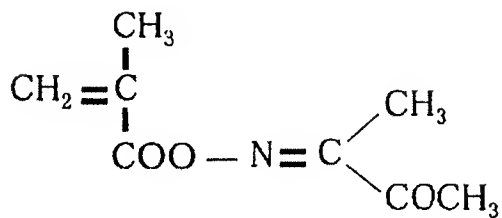
(2)

10



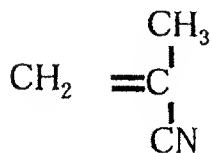
(3)

20

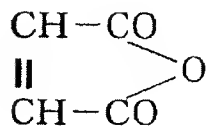


(4)

30



(5)



(6)

40

【0035】

感度領域を広げる因子としてのこれらのモノマー単位の共重合体中への配合量は、共重合体全体に対して5～30重量%が望ましい。

【0036】

感度領域を広げる因子が上記式(2)で表される無水メタクリル酸である場合は、3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2～30重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤とした100～120℃の温度での環化重合タイプのラ

50

ジカル重合により調製されたものであることが好ましい。

【0037】

また、感度領域を広げる因子が上記式(3)で表されるメタクリル酸グリシジルである場合は、3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2～30重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60～80℃の温度でのラジカル重合により調製されたものであることが好ましい。

【0038】

また、感度領域を広げる因子が上記式(4)で表される3-オキシイミノ-2-ブタノンメタクリル酸メチルである場合は、3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2～30重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60～80℃の温度でのラジカル重合により調製されたものであることが好ましい。

【0039】

感度領域を広げる因子が上記式(5)で表されるメタクリロニトリルである場合は、3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2～30重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60～80℃の温度でのラジカル重合により調製されたものであることが好ましい。

【0040】

更に、感度領域を広げる因子が、上記式(6)で表される無水マレイン酸である場合は、3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2～30重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60～80℃の温度でのラジカル重合により調製されたものであることが好ましい。

【0041】

本発明で用いるポジ型感光性材料に含まれる3元系共重合体の重量平均分子量としては、5000～50000が望ましい。この範囲の分子量を有すること、ソルベントコート用途での溶剤へのより良好な溶解度を確保することができ、且つ、溶液自体の粘度を好適な範囲としてスピンコート法による塗布工程において膜厚の均一性を効果的に確保することが可能となる。更に、分子量をこの範囲とすること、拡大された感光波長域、例えば210～330nmの領域にわたる波長を含む電離放射線に対する感度を向上させることができ、所望の膜厚で所望のパターンを形成するための露光量を効率良く低減させて、照射領域における分解効率を更に向上させることが可能となり、また、現像液に対する対現像性の更なる向上を図り、形成するパターン精度をより良好なものとするができる。

【0042】

ポジ型感光性材料の現像液としては少なくとも、露光部を溶解可能であり、かつ未露光部を溶解しづらい溶剤であれば使用可能であり、このような現像液としては、メチルイソブチルケトンなども用いることができるが、本発明者等は、鋭意検討の結果、上記の特性を満足する現像液として、水と任意の割合で混合可能な炭素数6以上のグリコールエーテル、含窒素塩基性有機溶剤、及び水を含む現像液が特に好適に用いられることを見いだした。グリコールエーテルとしては、エチレングリコールモノブチルエーテルおよび/またはジエチレングリコールモノブチルエーテル、含窒素塩基性有機溶剤としては、エタノールアミンおよび/またはモルフォリンが特に好適に用いられ、例えば、X線リソグラフィにおいてレジストとして用いられるPMMA(ポリメチルメタクリレート)用の現像液として、特公平3-10089号公報に開示されている組成の現像液を、本発明においても好適に用いることができる。上述した成分のそれぞれの組成比としては、例えば、

ジエチレングリコールモノブチルエーテル	60vol%
エタノールアミン	5vol%
モルフォリン	20vol%
イオン交換水	15vol%

から成る現像液を用いることが可能である。

【0043】

以下、本発明の液体吐出ヘッドの製造方法による液流路（インク流路ともいう）形成のプロセスフローを説明する。

【0044】

図1に、ポジ型レジストとして熱架橋性ポジ型レジストを適用した最も好適なプロセスフローを示す。

【0045】

図1（a）は、シリコンなどのからなる基板1上に、発熱素子2や発熱素子2を個別に駆動するために配されたトランジスタ及びデータ信号処理を処理するための回路（不図示）が構成された状態を示す主要部の模式的断面図であり、これらの各構成部品は電氣的に配線（不図示）を介して接続されている。

10

【0046】

次に、基板1上に熱架橋性ポジ型レジストを塗布し、ベークすることによって架橋化されたポジ型レジスト層とする。塗布はスピンコートやバーコート等の汎用的なソルベントコート法を適用できる。またベーク温度は熱架橋反応が行われる120～220℃で、3分から2時間が好ましい。望ましくは、160～200℃で、30分から1時間が好ましい。次いで、図2に示すように、短波長紫外線（以下、D e e P U V光と記す）照射装置を用いて、不図示のマスクを介して、前記ポジ型レジスト層に200～300nm領域の光を照射する。その際、図3に示すように、熱架橋性ポジ型レジストの吸収波長領域は、200～280nmのみであるために、この領域の波長（エネルギー分布）によって分解反応が促進される。

20

【0047】

本発明における感光性材料（電離放射線レジスト）の感光波長域とは、その上限から下限の波長の電離放射線を照射することによって、該主鎖切断型のポリマーが光を吸収して励起状態に遷移し、主鎖切断が起きる波長領域をいう。その結果、高分子ポリマーが低分子化し後述する現像工程において、現像液に対する溶解性が大きくなる。

【0048】

次いで、前記ポジ型レジスト層の現像を行う。現像液は、メチルイソブチルケトンを用いることが好ましいが、このポジ型レジスト層の露光部を溶解し、未露光部を溶解しない溶剤であれば何れも適用可能である。この現像処理により図1（b）に示すように架橋化されたポジ型レジスト層の型パターン3を得ることができる。

30

【0049】

次いで、型パターン3を覆うように液流路構造体材料としてのネガ型感光性材料を塗布し、ネガ型感光性材料層4を形成する。塗布は汎用的なスピンコート等のソルベントコート法を適用できる。この時、ポジ型レジスト層からなる型パターン3は熱架橋膜になっているため、前記塗布溶媒に対して溶解し、相溶層が形成されることはない。更に、ネガ型感光性材料層4の所定部を硬化後に、薄膜の水層5を必要に応じて形成する。この水層5は、ドライフィルム法、スピンコート法、バーコート法などで形成することができる。そして、この水層も、ネガ型の感光特性を有する材料から形成することが望ましい。

【0050】

液流路構造体材料は、特許第3143307号に記載されるように、常温にて固体状のエポキシ樹脂と光照射によりカチオンを発生するオニウム塩を主成分とする材料であり、ネガ型の特性を有している。液流路構造体材料に光照射を行う際には、インク吐出口6となる箇所に光を照射させないフォトマスクを適用している。

40

【0051】

次に、ネガ型感光性材料層4に対してインク吐出口6などを形成するためのパターン現像を行う。このパターン露光は汎用的な露光装置の何れの物を適用しても構わないが、図4に示すように、液流路構造材料であるネガ型感光性材料層の吸収波長領域と一致し、且つ、型パターンを形成するポジ型レジスト材料層の吸収波長領域と重なり合わない波長領域を照射する露光装置であることが望ましい。露光後の現像は、キシレン等の芳香族溶剤にて行うことが好ましい。また、ネガ型感光性材料層4上に水層を形成したい場合は

50

、特開 2000-826515 号公報に記載されるように、ネガ型の感光性 水材層を形成し、一括にて露光、現像することにより実施することが可能である。この時、感光性水層の形成はラミネートにより実施することが可能である。

【0052】

上記のネガ型の液流路構造材料及び 水層形成材料へのパターン露光及び現像液での現像を行うことで図 1 (c) に示す構造を得ることができる。次いで、図 1 (d) に示すように、インク吐出口 6 などを形成した面を被覆する樹脂 7 で、インク吐出口 6 側の片面を保護した後に、TMAH などのアルカリ溶液にてシリコン基板の裏面側から異方性エッチング法により、インク供給口 9 を形成する。なお、基板 1 の裏面には異方性エッチングにおけるエッチング領域を規制するためのマスクとしての窒化シリコンなどからなる薄膜 8 が設けられている。この薄膜 8 は、基板 1 に発熱素子 2 などを設ける前に形成することができる。

10

【0053】

この樹脂 7 としては、環化イソアレンなどの、エッチングから材料を保護でき、かつエッチング処理後に容易に除去可能である樹脂が利用できる。

【0054】

次いで、図 1 (e) に示すように、樹脂 7 を溶解・除去後に、ネガ型感光性材料層へのパターン露光により硬化した部分からなるネガ型感光性材料層 4 越しに 300 nm 以下の電離放射線を一括で型パターン 3 に照射する。これは、型パターン 3 を構成している架橋化しているポジ型レジスト層を分解して低分子化し、除去を容易に行えることを目的とし

20

【0055】

最後に、型パターン 3 を溶剤にて除去する。これにより吐出チャンバを含む液流路 10 が形成される。

【0056】

以上記載した工程を適用することにより、本発明の液体吐出ヘッドを形成することが可能である。

【0057】

本発明に関わる製法は、半導体製造技術で用いられるスピンコート等のソルベントコート法により実施される為、液流路はその高さが極めて高精度で安定的に形成できる。また、基板に対して平行な方向の 2 次元的な形状も半導体のフォトリソグラフィ技術を用いる為、サブミクロンの精度を実現することが可能である。

30

【実施例】

【0058】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明を詳細に説明する。

【0059】

(実施例 1)

図 5 から図 12 の夫々には、本発明の方法に係わる液体噴射記録ヘッド用の吐出エレメントの構成とその製作手順の一例が示されている。尚、本例では、2 つのオリフィス（吐出口）を有する液体噴射記録ヘッド用の吐出エレメントが示されるが、もちろんこれ以上のオリフィスを有する高密度マルチアレイ液体噴射記録インク吐出ヘッド用の吐出エレメントの場合でも同様であることは、言うまでもない。

40

【0060】

まず、本例においては、例えば図 5 に示されるような、ガラス、セラミックス、プラスチックあるいは金属等からなる基板 201 が用いられる。尚、図 5 は感光性材料層形成前の基板の模式的斜視図である。

【0061】

このような基板 201 は、液流路の壁部材の一部として機能し、また後述の感光性材料層からなる液流路構造体の支持体として機能し得るものであれば、その形状、材質等、特に限定されることなく使用できる。上記の基板 201 上には、電気熱変換素子あるいは圧

50

電素子等の液体吐出エネルギー発生素子202が所望の個数配置される(図5では2個にて例示)。このような、液体吐出エネルギー発生素子202によって記録液小滴を吐出させるための吐出エネルギーがインク液に与えられ、記録が行なわれる。因みに、例えば、液体吐出エネルギー発生素子202として電気熱変換素子が用いられるときには、この素子が近傍の記録液を加熱することにより、吐出エネルギーを発生する。また、例えば、圧電素子が用いられるときは、この素子の機械的振動によって、吐出エネルギーが発生される。

【0062】

尚、これらの液体吐出エネルギー発生素子202には、これら素子を動作させるための制御信号入力用電極(図示せず)が接続されている。また、一般にはこれら液体吐出エネルギー発生素子202の耐用性の向上を目的として、保護層等の各種機能層が設けられるが、もちろん本発明においてもこのような機能層を設けることは一向に差しつかえない。

【0063】

最も汎用的には、基板201としてはシリコンが適用される。即ち、吐出エネルギー発生素子を制御するドライバーやロジック回路等は、汎用的な半導体製法にて生産される為、該基板にシリコンを適用することが好適である。また、該シリコン基板にインク供給の為の貫通孔を形成する方法としては、YAGレーザーやサンドブラスト等の技術を適用することも可能ではある。しかし、下層材料として熱架橋性レジストを適用する場合は、該レジストのフリベーク温度は前述したように極めて高温であり、樹脂のガラス転移温度を大幅に越え、フリベーク中に樹脂被膜が貫通孔に垂れ下がる。従って、レジスト塗布時には基板に貫通孔が形成されていないことが好ましい。このような方法は、アルカリ溶液によるシリコンの異方性エッチ技術を適用できる。この場合、基板裏面に耐アルカリ性の窒化シリコン等にてマスクパターンを形成し、基板表面には同様の材質でエッチングストッパーとなるメンブレン膜を形成しておけば良い。

【0064】

次いで図6に示すように、液体吐出エネルギー発生素子202を含む基板201上に、ポジ型レジスト層203を形成する。この材料は、メタクリル酸メチルとメタクリル酸と無水メタクリル酸の75:5:20比(重量基準)の共重合体で、重量平均分子量(Mw)は、35000であり、平均分子量(Mn)は、12000で、分散度(Mw/Mn)は、2.92である、3元系共重合体を有するポジ型レジスト材料を架橋したものである。ここで、型材を形成する熱架橋性ポジ型レジスト材料の吸収スペクトルを図8に示す。図8で示すように、このポジ型レジスト材料の吸収スペクトルが、270nm以下にしか存在しないので、280nm以上の波長を照射しても、材料自体に、該エネルギー領域で、分子が励起されることがなく、その結果、分解反応などが促進されることがない。即ち、前記ポジ型レジスト層は、270nm以下の電離放射線のみによって、分解反応が促進され、その後の現像工程において、パターン形成を行うことができる。この共重合体からなる樹脂粒子をシクロヘキサノンに約80重量%の固形分濃度にて溶解し、レジスト液として使用した。その時の塗布溶液の粘度は、680cPである。該レジスト液はスピンコート法にて上述した基板201に塗布し、120℃、3分をフリベークした後、オープンにて200℃、60分間の本キュアを行い、熱架橋せしめた。形成した被膜の膜厚は14μmであった。

【0065】

次いで、図7に示すように、ポジ型レジスト層203のパターニング(露光、現像)を行った。露光装置は図2に示す装置を用い、図14に示すような第1の波長帯である210~380nm帯領域で行った。この時の露光量は60J/cm²であり、現像はメチルイソプロピルケトンにて行った。上述したように、280nm以上の光は、照射されているが、前記ポジ型レジスト層に対する分解反応への寄与はない。最適には、260nm以上の光を遮蔽するカットフィルタを用いても良い。露光は、電離放射線をポジ型レジスト層に、残したいパターンを描いたフォトリソマスクを介して露光した。勿論、回折光の影響のない投影光学系を有する露光装置を用いた場合は、細りを加味したマスク設計を行う必要は

ない。

【0066】

次いで、図8に示すようにパターンニングされた、熱架橋化されているポジ型レジスト層208を覆うように液流路構造体材料207の層を形成した。この層を形成するための塗工液は、ダイセル化学工業株式会社より上市されるEHP E-3150（商品名）を50部、旭電化工業株式会社より上市される光カチオン重合開始材SP-172（商品名）を1部、日本ユニカ社より上市されるシランカップリング材A-187（商品名）を2.5部、を塗布溶剤として用いたキシレン50部に溶解して作製した。

【0067】

塗布はスピンコートにて行い、プリベークはホットプレートにて90℃、8分間行った。次いで、図9に示すように、液流路構造体材料207に対してインク吐出口209のパターン露光および現像を行う。このパターン露光は汎用的なUV光を照射できる装置であれば、露光装置の何れのものでも適用しても構わない。しかし、照射される光の波長領域は290nm以上と、先に形成されている架橋化されたポジ型レジスト層からなる型パターンにおける感光波長領域と重ならないもので、且つ、ネガ型被膜樹脂が感応する波長領域であれば、上限に制約は無い。露光時にはインク吐出口となる箇所に光を照射させないマスクを使用した。露光はキャノン製マスクアライナーMPA-600 Super（商品名）を使用し、露光は500mJ/cm²で行った。図4に示しているように、前記露光機は、290～400nm領域のUV光を照射しており、この領域において、前記ネガ型被膜樹脂は、感光特性を有することになる。ここで、前記露光機を使用した場合、図9で示しているように、ネガ型被膜樹脂を介して、図8で形成されたポジ型レジスト層のパターンにも、290～400nm領域のUV光が照射されることになる。しかしながら、本発明で使用している熱架橋性ポジ型レジスト材料の場合、270nm以下のDeep UV光にしか感応しないので、この工程において、材料の分解反応が促進されることは無い。

【0068】

その後、キシレンに60秒間浸漬して現像し、図10のような構造体を得た。その後、100℃にて1時間のベークを行い、液流路構造体材料の密着性を高めた。

【0069】

その後、図示しないが、液流路構造体材料層上に、該液流路構造体材料層をアルカリ溶液から保護する為に環化イソフレンを塗布した。この材料は東京応化工業社よりOBC（商品名）の名称で上市される材料を用いた。その後、シリコン基板をテトラメチルアンモニウムハイドライド（TMAH）22重量％溶液、88℃に14.5時間浸漬し、インク供給の為にインク供給口210を形成した。また、インク供給口210形成のためにマスク及びメンブレンとして使用した窒化シリコンはシリコン基板に予めパターンニングしてある。このような異方性エッチング後にシリコン基板を裏面が上になるようにドライエッチング装置に装着し、CF₄に5％の酸素を混合したエッチャントにてメンブレン膜を除去した。次いで、前記シリコン基板をキシレンに浸漬してOBC（商品名）を除去した。

【0070】

次いで、図11に示すように、低圧水銀灯を用いて210～880nm領域帯の電離放射線208を液流路構造体材料207に向けて全面照射し、ポジ型レジスト層からなる型パターンを分解した。照射量は81J/cm²である。

【0071】

その後、基板201を乳酸メチルに浸漬して、図12の縦断面図に示すように型パターンを一括除去した。この時、200MHzのメガソニック槽に入れ溶出時間の短縮を図った。これにより、吐出チャンバを含む液流路211が形成され、インク供給口210から各液流路211を介して各吐出チャンバにインクを導いて、ヒーターによって吐出口209より吐出させる構造のインク吐出エレメントが作製される。

【0072】

（実施例2）

第1の実施の形態と同様にして、図6に示すように、液体吐出エネルギー発生素子20

10

20

30

40

50

2を含む基板201上に、ポジ型レジスト層208を形成する。この材料は、メタクリル酸メチルとメタクリル酸とメタクリル酸グリシジルの80:5:15比の共重合体で、重量平均分子量(Mw)は、34000であり、平均分子量(Mn)は、11000で、分散度(Mw/Mn)は、3.09である、3元系共重合体を有するポジ型レジスト材料を架橋したものである。ここで、型材を形成する熱架橋性ポジ型レジスト材料の吸収スペクトルを図15に示す。図15で示すように、このポジ型レジスト材料の吸収スペクトルが、260nm以下にしか存在しないので、270nm以上の波長を照射しても、材料自体に、該エネルギー領域で、分子が励起されることがなく、その結果、分解反応などが促進されることはない。即ち、前記ポジ型レジスト層は、260nm以下の電離放射線のみによって、分解反応が促進され、その後の現像工程において、パターン形成を行うことができる。この樹脂粒子をシクロヘキサノンに約30重量%の固形分濃度にて溶解し、レジスト液として使用した。その時の塗布溶液の粘度は、680cPである。該レジスト液はスピンコート法にて上述した基板201に塗布し、120℃、3分でフリベークした後、オープンにて200℃、60分間の本キュアを行い、熱架橋せしめた。形成した被膜の膜厚は14μmであった。

【0073】

その後は、第1の実施の形態と同様にして、吐出チャンバを含む液流路211が形成され、インク供給口210から各液流路211を介して各吐出チャンバにインクを導いて、ヒーターによって吐出口209より吐出させる構造のインク吐出エレメントが作製される。

【0074】

(実施例3)

第1の実施の形態と同様にして、図6に示すように、液体吐出エネルギー発生素子202を含む基板201上に、ポジ型レジスト層208を形成する。この材料は、メタクリル酸メチルとメタクリル酸と3-オキシイミノ-2-アタノンメタクリル酸メチルの85:5:10比の共重合体で、重量平均分子量(Mw)は、35000であり、平均分子量(Mn)は、13000で、分散度(Mw/Mn)は、2.69である、3元系共重合体を有するポジ型レジスト材料を架橋したものである。ここで、型材を形成する熱架橋性ポジ型レジスト材料の吸収スペクトルを図16に示す。図16で示すように、このポジ型レジスト材料の吸収スペクトルが、260nm以下にしか存在しないので、270nm以上の波長を照射しても、材料自体に、該エネルギー領域で、分子が励起されることがなく、その結果、分解反応などが促進されることはない。即ち、前記ポジ型レジスト層は、260nm以下の電離放射線のみによって、分解反応が促進され、その後の現像工程において、パターン形成を行うことができる。この樹脂粒子をシクロヘキサノンに約30重量%の固形分濃度にて溶解し、レジスト液として使用した。その時の塗布溶液の粘度は、680cPである。該レジスト液はスピンコート法にて上述した基板201に塗布し、120℃、3分でフリベークした後、オープンにて200℃、60分間の本キュアを行い、熱架橋せしめた。形成した被膜の膜厚は14μmであった。

【0075】

その後は、第1の実施の形態と同様にして、吐出チャンバを含む液流路211が形成され、インク供給口210から各液流路211を介して各吐出チャンバにインクを導いて、ヒーターによって吐出口209より吐出させる構造のインク吐出エレメントが作製される。

【0076】

(実施例4)

第1の実施の形態と同様にして、図6に示すように、液体吐出エネルギー発生素子202を含む基板201上に、ポジ型レジスト層208を形成する。この材料は、メタクリル酸メチルとメタクリル酸とメタクリロニトリルの75:5:20比の共重合体で、重量平均分子量(Mw)は、30000であり、平均分子量(Mn)は、16000で、分散度(Mw/Mn)は、1.88である、3元系共重合体を有するポジ型レジスト材料を架橋

したものである。ここで、型材を形成する熱架橋性ポジ型レジスト材料の吸収スペクトルを図17に示す。図17で示すように、このポジ型レジスト材料の吸収スペクトルが、260nm以下にしか存在しないので、270nm以上の波長を照射しても、材料自体に、該エネルギー領域で、分子が励起されることがなく、その結果、分解反応などが促進されることがない。即ち、前記ポジ型レジスト層は、260nm以下の電離放射線のみによって、分解反応が促進され、その後の現像工程において、パターン形成を行うことができる。この樹脂粒子をシクロヘキサノンに約80重量%の固形分濃度にて溶解し、レジスト液として使用した。その時の塗布溶液の粘度は、680cPである。該レジスト液はスピンコート法にて上述した基板201に塗布し、120℃、3分でフリベークした後、オープンにて200℃、60分間の本キュアを行い、熱架橋せしめた。形成した被膜の膜厚は14μmであった。

【0077】

その後は、第1の実施の形態と同様にして、吐出チャンバを含む液流路211が形成され、インク供給口210から各液流路211を介して各吐出チャンバにインクを導いて、ヒーターによって吐出口209より吐出させる構造のインク吐出エレメントが作製される。

【0078】

(実施例5)

第1の実施の形態と同様にして、図6に示すように、液体吐出エネルギー発生素子202を含む基板201上に、ポジ型レジスト層203を形成する。この材料は、メタクリル酸メチルとメタクリル酸と無水マレイン酸の80:5:15比の共重合体で、重量平均分子量(Mw)は、30000であり、平均分子量(Mn)は、14000で、分散度(Mw/Mn)は、2.14である、3元系共重合体を有するポジ型レジスト材料を架橋したものである。ここで、型材を形成する熱架橋性ポジ型レジスト材料の吸収スペクトルを図18に示す。図18で示すように、このポジ型レジスト材料の吸収スペクトルが、260nm以下にしか存在しないので、270nm以上の波長を照射しても、材料自体に、該エネルギー領域で、分子が励起されることがなく、その結果、分解反応などが促進されることがない。即ち、前記ポジ型レジスト層は、260nm以下の電離放射線のみによって、分解反応が促進され、その後の現像工程において、パターン形成を行うことができる。この樹脂粒子をシクロヘキサノンに約80重量%の固形分濃度にて溶解し、レジスト液として使用した。その時の塗布溶液の粘度は、680cPである。該レジスト液はスピンコート法にて上述した基板201に塗布し、120℃、3分でフリベークした後、オープンにて200℃、60分間の本キュアを行い、熱架橋せしめた。形成した被膜の被膜は14μmであった。

【0079】

その後は、第1の実施の形態と同様にして、吐出チャンバを含む液流路211が形成され、インク供給口210から各液流路211を介して各吐出チャンバにインクを導いて、ヒーターによって吐出口209より吐出させる構造のインク吐出エレメントが作製される。

【0080】

以上の実施例1～5で作製したインク吐出エレメントは、図18に示す形態のインクジェットヘッドユニットに実装され、吐出、記録評価を行ったところ良好な画像記録が可能であった。前記インクジェットヘッドユニットの形態としては図18に示すように、例えばインクタンク213を着脱可能に保持した保持部材の外面に、記録装置本体と記録信号の授受を行うためのTABフィルム214が設けられ、TABフィルム214上にインク吐出エレメント212が電気接続用リード215により電気配線と接続されている。

【0081】

(実施例6)

まず、基板201を準備する。最も汎用的には、基板201としてはシリコン基板が適用される。一般に、液体吐出エネルギー発生素子を制御するドライバやロジック回路等

10

20

30

40

50

は、汎用的な半導体製法にて生産される為、該基板にシリコンを適用することが好適である。本例においては、液体吐出エネルギー発生素子 202 としての電気熱変換素子（材質 HfB_2 からなるヒーター）と、インク流路およびノズル形成部位に $\text{SiN} + \text{Ta}$ の積層膜（不図示）を有するシリコン基板を準備した。

【0082】

次いで、液体吐出エネルギー発生素子 202 を含む基板上に、ポジ型レジスト層 208 を形成し、パターンニングすることにより流路パターンを形成する。ポジ型レジスト材料としては、以下の光崩壊型のポジ型レジスト材料を用いた。

【0083】

・無水メタクリル酸のラジカル重合物

重量平均分子量（ M_w ：ポリスチレン換算）＝25000

分散度（ M_w/M_n ）＝2.8

この樹脂粉末をシクロヘキサノンに約 80 重量％の固形分濃度にて溶解し、レジスト液として使用した。その際のレジスト溶液の粘度は、680 cP であつた。該レジスト液を、スピンコート法にて塗布し、120℃で、8 分でプリベークした後、窒素雰囲気中オーブンにて 250℃で、60 分間の熱処理を行った。なお、熱処理後のポジ型レジスト層 208 の膜厚は 12 μm であつた。

【0084】

引き続き、200～280 nm の波長の Deep-UV 光を用いて、40000 mJ/cm² の露光量にて露光し、以下の組成の現像液にて現像して、流路パターンを形成した

【0085】

・現像液

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 60 vol%

エタノールアミン 5 vol%

モルフォリン 20 vol%

イオン交換水 15 vol%

次いで、被処理基板上に以下の組成からなる感光性樹脂組成物（ネガ型感光性材料）を用いてスピンコートを行い（平板上膜厚 20 μm ）、100℃で 2 分間（ホットプレート）のベークを行い、液流路構成体材料 207 を形成した。

【0086】

EHP E-3158（ダイセル化学工業製、商品名） 100 重量部

1、4HFA B（セントラル硝子製、商品名） 20 重量部

SP-170（旭電化工業製、商品名） 2 重量部

A-187（日本ユニカー製、商品名） 5 重量部

メチルイソブチルケトン 100 重量部

ジグライム 100 重量部

引き続き、被処理基板上に以下の組成からなる感光性樹脂組成物を用いて、スピンコートにより 1 μm の膜厚となるように塗布し、80℃で 8 分間（ホットプレート）のベークを行い、インク剤層を形成した。

【0087】

EHP E-3158（ダイセル化学工業製、商品名） 85 重量部

2、2-ビス（4-グリシジルオキシフェニル）ヘキサフロロプロパン

25 重量部

1、4-ビス（2-ヒドロキシヘキサフロロイソプロピル）ベンゼン

25 重量部

3-（2-パーフルオロヘキシル）エトキシ-1，2-エポキシプロパン

16 重量部

A-187（日本ユニカー製、商品名） 4 重量部

SP-170（旭電化工業製、商品名） 2 重量部

ジエチレングリコールモノエチルエーテル

100重量部

次いで、MPA-600（キヤノン製、商品名）を用い、290～400nmの波長の光を用いて、400mJ/cm²の露光量にてパターン露光した後、ホットプレートにて120℃で120秒のPEB（露光後ベーク）を行い、メチルイソブチルケトンにて現像することにより、液流路構成体材料207およびインク剤層のパターニングを行い、インク吐出口209を形成した。なお、本実施例ではφ10μmの吐出口パターンを形成した。

【0088】

次に、被処理基板の裏面にポリエーテルアミド樹脂組成物（日立化成製HIMAL、商品名）を用いて幅1mm、長さ10mmの開口部形状を有するエッチングマスクを作成した。次いで、80℃に保持した22重量%のTMAH水溶液中に被処理基板を浸漬して基板の異方性エッチングを行い、インク供給口210を形成した。なお、この際エッチング液からインク剤層を保護する目的で、保護膜（東京応化工業製OBC（商品名）：不図示）をインク剤層上に塗布して異方性エッチングを行った。

【0089】

次いで、保護膜として用いたOBC（商品名）をキシレンを用いて溶解除去した後、200～280nmの波長の光を用いて、ノズル構成部材およびインク剤層越しに80000mJ/cm²の露光量で全面露光を行い、流路パターン208を可溶化した。引き続き乳酸メチル中に超音波を付与しつつ浸漬し、流路パターン208を溶解除去することによりインクジェットヘッドを作成した。なお、エッチングマスクとして用いたポリエーテルアミド樹脂組成物は、酸素プラズマを用いたドライエッチングにより除去した。

【0090】

以上のように作成したインクジェットヘッドをプリンターに搭載し、吐出および記録評価を行ったところ、良好な画像記録が可能であった。

【0091】

（実施例7）

ポジ型レジスト材料として、以下の光崩壊型のポジ型レジスト材料を用いた以外は、実施例6と同様にしてインクジェットヘッドを作成し、吐出および記録評価を行ったところ、良好な画像記録が可能であった。

【0092】

- ・無水メタクリル酸／メタクリル酸メチルのラジカル共重合物
（モノマー組成比10／90－モル比）
重量平均分子量（Mw：ポリスチレン換算）＝28000
分散度（Mw／Mn）＝3.3。

【0093】

（実施例8）

ポジ型レジスト材料として、以下の光崩壊型のポジ型レジスト材料を用いた以外は、実施例6と同様にしてインクジェットヘッドを作成し、吐出および記録評価を行ったところ、良好な画像記録が可能であった。

【0094】

- ・無水メタクリル酸／メタクリル酸メチル／メタクリル酸のラジカル共重合物
（モノマー組成比10／85／5－モル比）
重量平均分子量（Mw：ポリスチレン換算）＝31000
分散度（Mw／Mn）＝3.5。

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】（a）～（e）は本発明にかかる液体吐出ヘッドの製造工程をインク吐出口を含む主要部の模式的断面図で示す図である。

【図2】露光のための光学系の一例を示す図である。

【図3】メタクリル酸メチル、メタクリル酸、及び無水メタクリル酸の共重合体P（MM

10

20

40

40

50

A-M A A-M A N) の吸収波長領域を示す図である。

【図 4】各吸収波長領域の関係を示す図である。

【図 5】本発明にかかるとインク吐出エレメントの製造工程を説明するための図である。

【図 6】本発明にかかるとインク吐出エレメントの製造工程を説明するための図である。

【図 7】本発明にかかるとインク吐出エレメントの製造工程を説明するための図である。

【図 8】本発明にかかるとインク吐出エレメントの製造工程を説明するための図である。

【図 9】本発明にかかるとインク吐出エレメントの製造工程を説明するための図である。

【図 10】本発明にかかるとインク吐出エレメントの製造工程を説明するための図である。

【図 11】本発明にかかるとインク吐出エレメントの製造工程を説明するための図である。

【図 12】本発明にかかるとインク吐出エレメントの製造工程を説明するための図である。

10

【図 13】本発明にかかるとインク吐出エレメントを実装されたインクジェットヘッドユニットの一例の鳥瞰模式図である。

【図 14】露光機の波長と照度との相関を示す図である。

【図 15】メタクリル酸メチル、メタクリル酸、及びメタクリル酸グリシジルの共重合体 P (MMA-M A A-GMA) の吸収波長領域を示す図である。

【図 16】メタクリル酸メチル、メタクリル酸、及び 3-オキシイミノー 2-ブタンオンメタクリル酸メチルの共重合体 P (MMA-M A A-OM) の吸収波長領域を示す図である。

【図 17】メタクリル酸メチル、メタクリル酸、及びメタクリロニトリルの共重合体 P (MMA-M A A-メタクリロニトリル) の吸収波長領域を示す図である。

20

【図 18】メタクリル酸メチル、メタクリル酸、及び無水マレイン酸の共重合体 P (MMA-M A A-無水マレイン酸) の吸収波長領域を示す図である。

【符号の説明】

【0096】

- 1 基板
- 2 発熱素子
- 3 型パターン
- 4 ネガ型感光性材料層
- 5 水層
- 6 インク吐出口
- 7 樹脂
- 8 薄膜
- 9 インク供給口
- 10 液流路
- 100 高圧水銀灯
- 101 コールドミラー
- 102 縄の目レンズ
- 103 反射集光器
- 104 水銀灯スクリーン
- 105 コンデンサーレンズ
- 106 マスク
- 201 基板
- 202 液体吐出エネルギー発生素子
- 203 ポジ型レジスト層
- 207 液流路構造体材料
- 208 電離放射線
- 209 インク吐出口
- 210 インク供給口
- 211 液流路
- 212 インク吐出エレメント

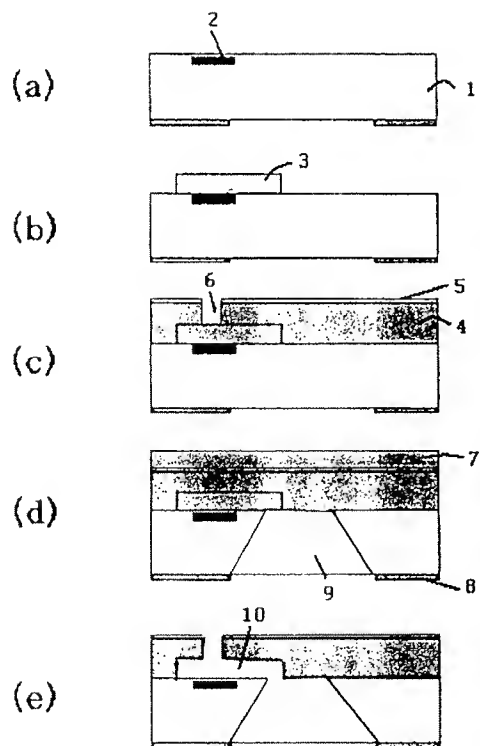
30

40

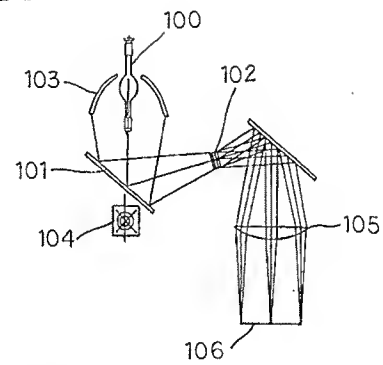
50

- 213 インクタンク
 214 TABフィルム
 215 電気接続用リード

【図1】

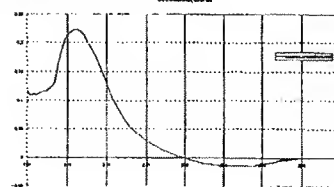


【図2】

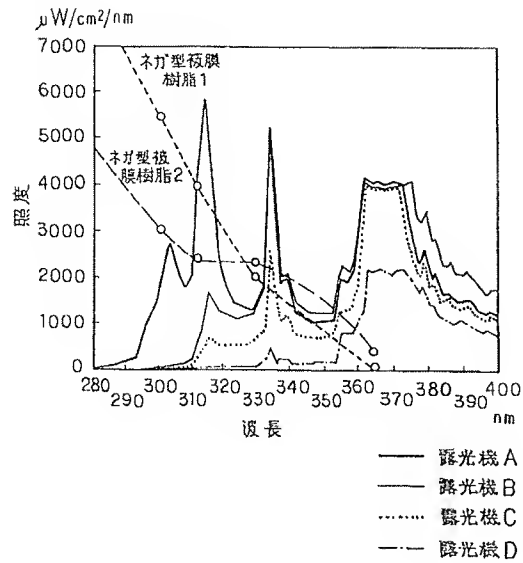


【図3】

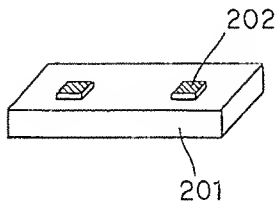
P(MMA-MAA-MAN)の吸収スペクトル



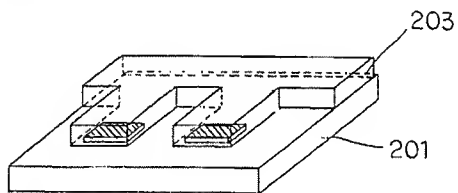
【図 4】



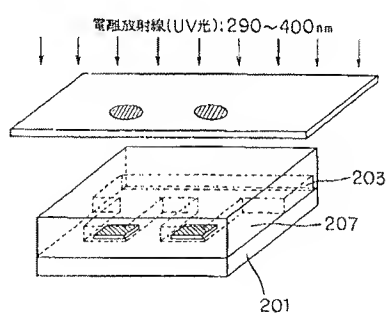
【図 5】



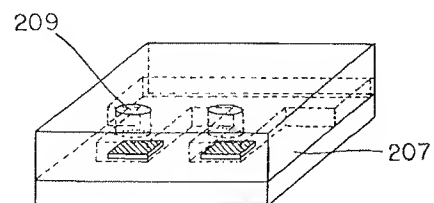
【図 8】



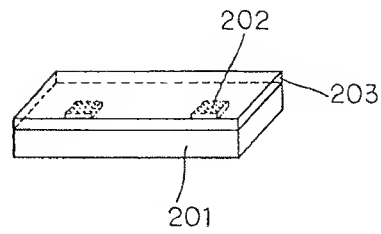
【図 9】



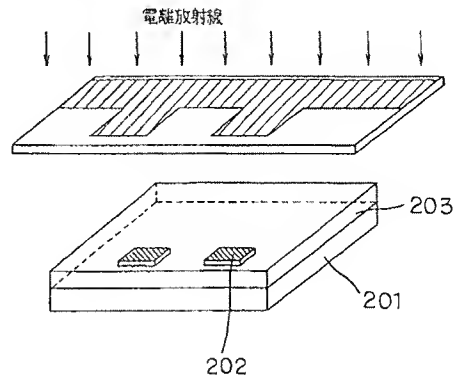
【図 10】



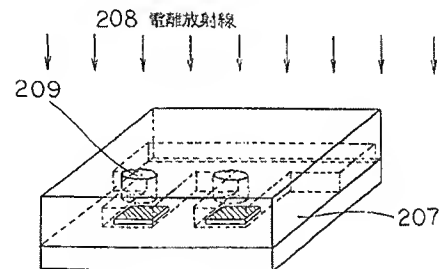
【図 6】



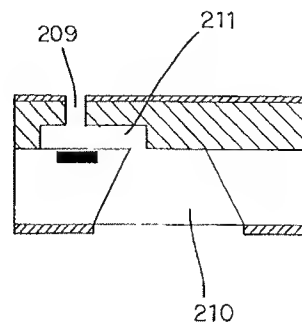
【図 7】



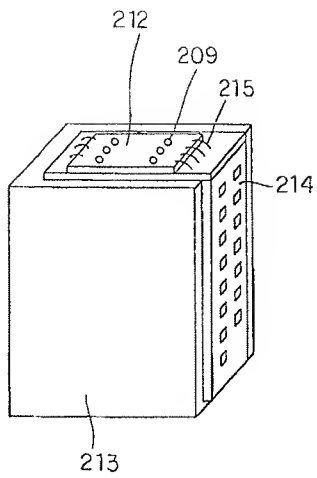
【図 11】



【図 12】

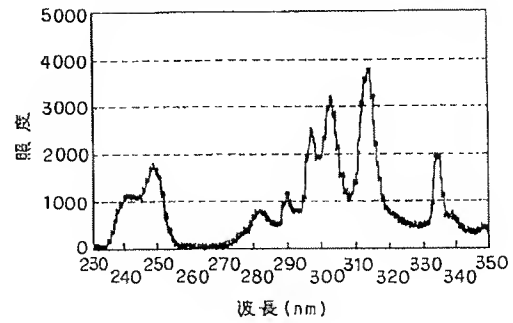


【図 13】



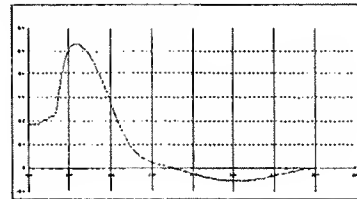
【図 14】

発光機 (Deep UV 発光機) の波長と照度との相関



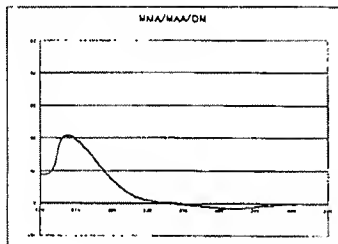
【図 15】

P(MMA-MAA-GMA)の吸収スペクトル



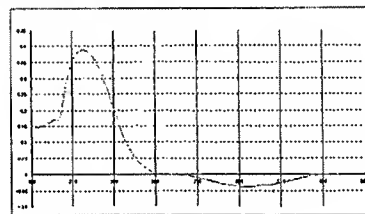
【図 16】

P(MMA-MAA-OM)の吸収スペクトル



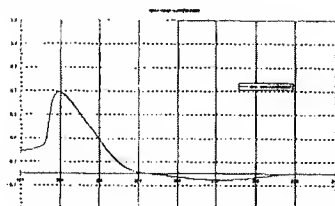
【図 18】

P(MMA-MAA-無水マレイン酸)の吸収スペクトル



【図 17】

P(MMA-MAA-メタクリロニトリル)の吸収スペクトル



フロントページの続き

- (72)発明者 芝 昭二
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 石倉 宏恵
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 岡野 明彦
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 山 亘
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 栗原 香暁
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 田川 義則
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 益川 竜也
東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内
- Fターム(参考) 2C057 AF93 AP02 AP34 AP47